

Кинковая подсистема является ответственной за сдвиг фононных частот в усредненной решетке с кластерами разной фазы и за квазиупругий центральный пик в законе рассеяния, связанный с рассеянием излучения на стенках кластеров вблизи СФП.

### МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПЛЁНКАХ

Лебедев В.И., Мизина В.В.

*Северо-Кавказский государственный  
технический университет,  
Ставрополь*

Для исследования различных характеристик плёнок большой интерес представляют данные о динамике адсорбированных атомов. Атомы на поверхности находятся в иной координации, чем в объёме, что приводит к изменению динамических постоянных связей их с соседними атомами, а, следовательно, к изменению амплитуд и изотропности их колебаний.

Адекватное описание поведения адсорбированных атомов достигается не только при учёте влияния латерального взаимодействия частиц на перестройку спектра фононов в плёнке, но и влияния поля подложки. Основой для построения самосогласованной теории может служить метод двухвременных функций Грина, являющийся современным языком изучения коллективных возбуждений в конденсированных системах.

Рассмотрим простейшую модель, в которой плёнка представлена в виде динамической двумерной решетки на подложке, испытывающей фазовый переход I рода. Гамильтониан такой модели определим классическим образом:

$$H = \sum \left\{ \frac{p_i^2}{2m} + V_1(R_i) \right\} + \frac{1}{2} \sum V_2(R_i, R_j), \quad (1)$$

где  $V_1(R_i)$  – одночастичный псевдопотенциал с собственной симметрией, описывающий силовое поле подложки,  $V_2(R_i, R_j)$  – парный межчастичный потенциал взаимодействия частиц в плёнке.

Общий вид потенциалов  $V_1(R_i)$  и  $V_2(R_i, R_j)$  зависит от характера взаимодействия плёнки с подложкой и латерального взаимодействия в плёнке. Если потенциал  $V_1(R_i)$  выбрать в виде:

$$V_1(R_i) = \frac{A}{2} R_i^2 - \frac{D}{3} R_i^3 + \frac{B}{4} R_i^4, \quad (2)$$

где  $A, D, B$  – положительные зависящие от температуры подложки функции, то получим ангармонический одночастичный псевдопотенциал поля подложки

Аналогично для парного межчастичного потенциала возможно следующее представление:

$$V_2(R_i, R_j) = \frac{a}{2} (R_i - R_j)^2 + \frac{j}{3} (R_i - R_j)^3 + \frac{b}{4} (R_i - R_j)^4, \quad (3)$$

где  $a, \beta,$  и  $\phi$  – силовые константы, определяющие взаимодействие соседних частиц пленки.

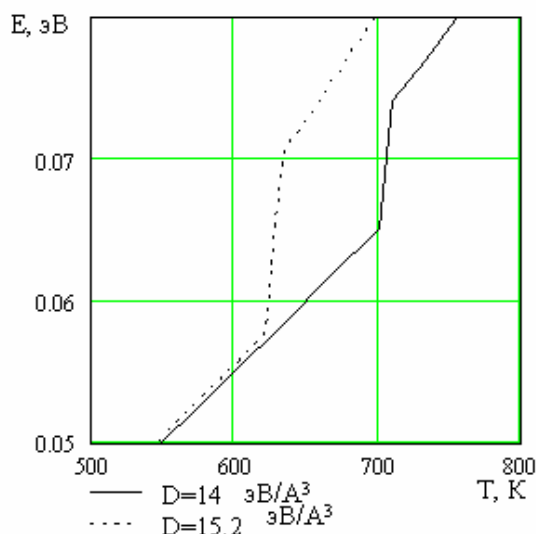
Соотношения (1), (2), и (3) определяют модель ангармонически связанных осцилляторов – адсорбированных атомов – в асимметричной потенциальной яме поля подложки – модель  $\{\phi_3-\phi_4\}$ . В отличие от симметричной модели гармонически связанных осцилляторов эта модель для случая  $d \geq 2$  будет иметь возможность описывать «метастабильные» состояния атомов в локальных минимумах, а значит описывать СФП I рода.

В зависимости от соотношения силовых констант потенциалов  $V_1(R_i)$  и  $V_2(R_i, R_j)$  возможны различные случаи расположения потенциалов друг относительно друга. Если координаты локальных минимумов совпадают, параметры решетки и пленки соразмерны, происходит фазовый переход в соразмерную фазу. Тогда параметр решётки образующейся на поверхности структуры будет совпадать с параметром решётки подложки. Если же координаты локальных минимумов не совпадают, имеет место фазовый переход в несоизмерную фазу.

Исследование предложенной модели методом функций Грина позволяет проследить влияние поля подложки на различные динамические и термодинамические свойства пленки, проследить особенности структурных фазовых переходов. Увеличение гармонической константы потенциала подложки  $A$  приводит к увеличению температуры перехода, однако уменьшает скачок среднего расстояния. Увеличение же ангармонической константы  $D$  потенциала подложки, напротив, уменьшает температуру перехода, одновременно увеличивая скачок среднего расстояния.

Получено выражение, определяющее спектр возможных возбуждений в плёнке вблизи точки фазового перехода. Наличие поля подложки приводит к сдвигу дисперсионных кривых вдоль оси  $\omega$ ; латеральное взаимодействие между частицами плёнки влияет на быстроту изменения частоты с изменением волнового вектора, а потому увеличение латерального взаимодействия приводит к увеличению щели между фононными спектрами в стабильной и метастабильной фазе.

Скачкообразное изменение среднего расстояния атома плёнки приводит к скачкообразному изменению энергии. При этом величина скачка энергии зависит от ангармонической константы потенциала подложки, тогда как зависимость от гармонической константы выражена слабо. Аналитический расчёт теплоёмкости даёт типичную для теории Ландау картину скачков теплоёмкости для разных фаз.



**Рисунок 1.** Температурная зависимость внутренней энергии на одну частицу при разных ангармонических константах  $D$  потенциала подложки

Таким образом, предложенная модель позволяет проследить структурные фазовые переходы в плёнках, а также рассчитать интересующие различные динамические и термодинамические свойства с учётом латерального взаимодействия между частицами и влияния поля подложки.

#### МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ СИНТЕЗА ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ПО ДАННЫМ МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ

Нафадзокова Л.Х., Овчаренко Е.Н., Козлов Г.В.  
Кабардино-Балкарский  
государственный университет, Нальчик,  
Институт химической физики РАН, Москва

Композиционные полимерные материалы с улучшенными свойствами находят широкое применение в современной технике. Одним из наиболее прогрессивных направлений создания наполненных материалов, где наполнитель определяет кинетику синтеза, структуру и свойства конечного продукта и одновременно выполняет роль катализатора, является синтез полимеров в присутствии неорганических наполнителей [1].

Насыщенные сложные полиэфиры, в частности полибутилентерефталат (ПБТ), используют в качестве конструкционных термопластов, обладающих хорошей тепло- и износостойкостью, прекрасной формуемостью. Эти свойства позволяют также применять их в качестве матричного материала для полимерных композитов [1]. Одним из перспективных путей поиска эффективных наполнителей-катализаторов является кинетическое исследование модельной реакции переэтерификации, проводимой в присутствии различных неорганических соединений. Выяснение на примере модельной системы круга наиболее эффективных наполнителей-катализаторов позволит использовать их для получения наполненного ПБТ и сравнить каталитическую активность наполнителя и

традиционных катализаторов. Цель настоящей работы – выяснение моделирования кинетических кривых степень конверсии – время ( $Q-t$ ) для синтеза ПБТ в расплаве по данным исследований кинетики модельной реакции переэтерификации.

Кинетику модельной реакции переэтерификации метилбензоата гептанолом-1 в присутствии слюды и без нее исследовали при 443 К на газовом хроматографе «Биохром» с использованием в качестве внутреннего стандарта дифенилоксида по ранее описанной методике [1].

Использована слюда флагопит с полидисперсностью 0,749 и средневероятностным размером частиц  $0,23 \times 10^{-6}$  м. Применяли слюду, химически модифицированную серной кислотой (СМК).

Экспериментальные кинетические кривые  $Q-t$  для синтеза ПБТ при двух температурах ( $T=473$  и  $488$  К) получены по данным работы [2] следующим образом. Как известно [3], кинетику реакции второго порядка можно описать уравнением:

$$[A]^{-1} = [A]_0^{-1} + 2k_2 t, \quad (1)$$

где  $[A]_0$  и  $[A]$  – начальная и остающаяся к моменту времени  $t$  концентрации реагирующих веществ,  $k_2$  – константа скорости реакции второго порядка.

Приняв величины  $k_2$  по данным работы [2] и полагая  $Q=1-[A]$ , можно получить кинетические кривые  $Q-t$  в случае синтеза ПБТ. При этом интервал  $t$  был принят равным 0–480 мин.

В рамках фрактальной кинетики химических реакций величина  $Q$  как функция времени  $t$  определяется следующим образом:

$$Q \approx \eta_0 t^{(3-D_f)/2}, \quad (2)$$

где  $\eta_0$  – исходная вязкость реакционной среды,  $D_f$  – фрактальная размерность структуры продукта реакции (молекулы гептилбензоата в случае модельной реакции или макромолекулярного клубка в случае синтеза ПБТ).

Поскольку моделирование кривых  $Q-t$  для ПБТ выполняется по характеристикам модельной реакции